第36卷 第3期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.3
2016年6月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Jun. 2016

高氮奥氏体不锈钢的腐蚀行为研究

吴欣强[1] 付 尧[1] 柯 伟[1] 徐 松[2] 冯 兵[2] 胡波涛[2] 陆佳政[2]

1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室
辽宁省核电材料安全与评价技术重点实验室 沈阳 110016;
2. 湖南省电力公司科学研究院 长沙 410007

摘要: 研究了无镍高氮高锰奥氏体不锈钢 (HNSSs) 的均匀腐蚀、晶间腐蚀、缝隙腐蚀、点蚀性能及再钝化性能;与商用316L不锈钢 (316LSS) 对比,考察了冷变形、敏化处理等对HNSSs的微观组织、钝化膜特征及耐蚀性的影响。结果表明:固溶HNSSs的均匀腐蚀和晶间腐蚀抗力明显不如316LSS的,敏化处理不影响钢的均匀腐蚀抗力,但导致晶间腐蚀抗力急剧弱化,尤其是无Mo钢;固溶HNSSs的缝隙腐蚀和点蚀抗力优于316LSS的,特别是含Mo钢,敏化处理导致钢的缝隙腐蚀和点蚀抗力弱化;冷变形引入大量微观缺陷,导致钝化膜变薄,膜中稳定氧化物减少,保护性变差,降低了HNSSs在含Cl^-溶液中的点蚀抗力,但改善了其再钝化性能;敏化析出χ相,导致HNSSs的耐蚀性下降,再钝化性能劣化,且随冷变形量增加更为显著。并讨论了HNSSs的腐蚀机理。

关键词: 高氮不锈钢 冷变形 敏化 钝化膜 再钝化
中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)03-0197-08

Corrosion Behavior of High Nitrogen Austenitic Stainless Steels

WU Xinqiang[1], FU Yao[1], KE Wei[1], XU Song[2], FENG Bing[2], HU Botao[2], LU Jiazheng[2]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Liaoning Key Laboratory for Safety and Assessment Technique of Nuclear Material, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. Hunan Electric Power Corporation Research Institute, Changsha 410007, China

Abstract: The corrosion performance of Ni free and Mn alloyed high nitrogen austenitic stainless steels (HNSSs), including uniform corrosion, intergranular corrosion, crevice corrosion, pitting corrosion and repassivation,was investigated by means of immersion test and electrochemical test. The effect of cold work and sensitization treatment on the microstructure, characteristic of passive film and corrosion resistance of the HNSSs was examined. It was found that the solution-annealed (SA) HNSSs had much weaker resistance to uniform- and intergranular-corrosion compared to the SA 316LSS. The sensitization-treatment (ST) hardly affected the uniform corrosion resistance of all the steels, but resulted in rapid degradation of the resistance to intergranular-corrosion, especially for the Mo free HNSSs. The SA HNSSs had a better resistance to crevice- and pitting-corrosion than the SA 316LSS, in particular the Mo bearing HNSSs. The ST degraded the resistance to crevice- and pitting-corrosion of the HNSSs. The cold work degraded the pitting-corrosion resistance of the HNSSs in chloride-containing solutions through thinning the passive film and decreasing the

定稿日期: 2015-05-27
基金项目: 国家电网公司总部科技项目(KG12K16004)和中国科学院金属研究所创新基金项目资助
作者简介: 吴欣强,男,1971年生,研究员
通讯作者: 吴欣强,E-mail: xqwu@imr.ac.cn,研究方向为金属材料环境腐蚀损伤与评价技术
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.089

stable oxides in the passive film, but it improved the repassivation ability of the HNSSs. The ST-induced precipitation of χ phase degraded the corrosion resistance and repssivation ability of the HNSSs, and such degradation became aggravated with increasing cold work degree. Furthermore, the relevant corrosion mechanism is also discussed.

Key words: high nitrogen stainless steel, cold work, sensitization, passive film, repassivation

1 前言

高氮奥氏体不锈钢具有优异的力学性能和腐蚀抗力，在制造外科工具、人体植入材料、强磁场检测仪器、首饰和厨房用具等方面有独特的优势。Ni是奥氏体不锈钢中最常用的合金化元素，但从节省资源、避免磁性和人体过敏等方面考虑，应尽量减少或去除奥氏体不锈钢中的Ni。目前，N和Mn被认为是奥氏体不锈钢中Ni的最佳替代元素[1-3]。添加N能改善不锈钢的耐蚀性，特别是与Mo的联合添加[4-8]；Mn可增加钢中N的溶解度，稳定奥氏体，并减小制钢成本，但通常不利于钢的耐蚀性[1,9-12]。目前，高氮不锈钢中N的作用机理还存在争议，Mn和N替代Ni对不锈钢耐蚀性的影响规律和机理仍不是很清楚，钢的制备工艺 (如冷轧、焊接和热处理等) 、微观组织和耐蚀性的关系还有待揭示。本文研究了无镍高氮高锰奥氏体不锈钢 (HNSSs) 的均匀腐蚀、晶间腐蚀、缝隙腐蚀、点蚀性能及再钝化行为，并与商用316L不锈钢 (316LSS) 对比，考察了冷变形、敏化处理等对HNSSs的微观组织、钝化膜特征及耐蚀性的影响，讨论了相关的腐蚀机理。

2 实验方法

2.1 实验材料

实验材料为3种HNSSs (A，B和C) 及商用316L SS，其化学成分列于表1。材料经固溶处理后备用。部分固溶HNSSs样品经过冷轧，冷变形量分别为8%，30%，49%和60%。部分HNSSs和316LSS样品在650 ℃下敏化处理2 h。金相样品抛光到1.5 μm后在10% (质量分数) 的草酸溶液中电解蚀刻，蚀刻电压为12 V，时间为90 s。

2.2 腐蚀和电化学实验

均匀腐蚀实验按照ASTM G31标准进行：溶液为40%(质量分数) 的硫酸，温度为60 ℃。晶间腐蚀实验按ASTM A-262 Practice B标准进行，溶液为236 mL H_2SO_4+400 mL H_2O+25 g $Fe_2(SO_4)_3$，温度：95 ℃，时间：120 h。缝隙腐蚀和点蚀分别按照GB/T 10127-2002标准和GB/T 17897-1999标准进行，溶液为100 g $FeCl_3\cdot 6H_2O$+900 mL 0.05 mol/L HCl，温度35℃，浸泡时间为24 h。浸泡前后样品经过丙酮超声清洗，干燥，然后用精度为0.1 mg的分析天平称量。

电化学测试仪器为EG&G 273A恒电位仪和EG&G 5210频率响应分析器。电化学测试样品 (工作电极) 用环氧树脂封样，暴露面积是1 cm^2。测试前磨至800#砂纸后用去离子水清洗。电化学测试采用三电极系统，Pt电极为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，本文中的电位均相对于该参比电极。工作电极浸泡5 min后，在钝化区间分别钝化20和60 min后进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试。电化学测试溶液为室温空气饱和的3.5% (质量分数) NaCl溶液 (pH值为5.8)。极化曲线的扫描速率是0.1667 mV/s。EIS测量频率范围为10^5~10^{-2} Hz。循环极化的扫描速率是0.5 mV/s，先正向扫描超过点蚀电位，直到临界电流密度 (10^{-4} A/cm^2) 后向负方向回扫。

2.3 形貌观察和成分分析

透射电镜 (TEM，FEI Tecnai G2 F20 S-Twin) 观察的试样经过机械抛光后冲成3 mm的圆片，经双喷电解减薄至观察试样，工作电压20 V，温度-30 ℃。样品表面的腐蚀形貌采用扫描电镜 (SEM，FEI XL 30) 和能谱仪 (EDS，自带) 进行观察和分析。为检测析出相，利用X射线衍射仪 (XRD，D/Max 2400) 对敏化后的样品进行XRD分析。

钝化膜的化学成分采用X射线光电子谱 (XPS，

表1 HNSSs及316LSS的成分

Table 1 Chemical compositions of HNSSs and 316LSS used in the present work

(mass fraction / %)

Steel	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	S	P	Al	N	Fe
HNSS A	19.80	---	18.40	---	---	0.040	0.012	0.015	0.02	0.82	Bal.
HNSS B	19.07	---	18.84	2.20	---	0.043	0.012	0.015	0.02	0.77	Bal.
HNSS C	18.40	---	15.80	2.19	0.24	0.040	0.005	0.017	0.02	0.66	Bal.
316LSS	16.38	10.2	1.02	2.36	0.40	0.019	0.06	0.033	---	---	Bal.

ESCALAB 250) 分析得到,采用1486.6 eV的单色 AlK_α激发,功率为150 W,通能为50.0 eV。成分深度分布采用Ar^+溅射得到 (基压:1.33×10^{-5} Pa,能量:2 kV,电流:2.0 μA·cm^{-2})。取C1s峰结合能为285 eV为参考,以修正样品荷电引起的峰迁移。采用XP-SPEAK4.1软件对XPS数据进行扣除背底、分峰拟合处理、峰值标定和计算积分面积等。

3 结果与讨论

3.1 微观组织

经10%草酸电解蚀刻后,固溶HNSSs和316LSS主要为奥氏体组织,其上分布着孪晶。随着冷变形量的增加,变形带密度增大 (图1a和b)。TEM观察发现小变形时位错阵列占主导,晶界处有位错塞积。增加冷变形量,变形孪晶的数量增多,缺陷密度增大。图1c是冷变形试样敏化后的显微组织。金相蚀刻后,小变形试样在晶界和孪晶界处出现了很多腐蚀坑,而大变形试样在变形带处也出现了严重的腐蚀,说明敏化导致这些区域的耐蚀性减弱。XRD分析未检测到敏化样品中有析出物 (如Cr的碳化物等),但TEM观察发现χ相 ($Cr_{12}Fe_{36}Mo_{10}$) 在晶界、变形带和晶内等区域析出 (图1d)。冷变形促进敏化过程中χ相的析出。

3.2 浸泡腐蚀

图2为浸泡腐蚀实验获得的HNSSs的均匀腐蚀失重率、晶间腐蚀速率、缝隙腐蚀速率及点蚀速率。固溶316LSS表现出最佳的均匀腐蚀抗力 (图2a);无Mo的HNSS A尽管N含量最高,但均匀腐蚀抗力最差;含Mo的HNSS B和C的抗均匀腐蚀性能相似。敏化处理对钢的均匀腐蚀抗力影响不明显。固溶和敏化样品的腐蚀形貌类似。固溶HNSSs的晶间腐蚀抗力接近,均比固溶316LSS差 (图2b);敏化HN-SSs的晶间腐蚀抗力急剧下降,尤其是无Mo钢。敏化处理后HNSSs晶间腐蚀非常严重,无Mo钢甚至发生晶粒脱落,而316LSS仅出现浅的晶界腐蚀沟槽 (图3a和b)。固溶HNSS C的缝隙腐蚀抗力明显优于316LSS,但敏化后其缝隙腐蚀抗力显著弱化 (图2c)。316LSS的缝隙腐蚀较深,且腐蚀有向缝隙外发展的趋势,而HNSSs的缝隙腐蚀较浅,仅局限在缝隙内 (图3c和d)。固溶HNSSs在含Cl^-溶液中的点蚀抗力优于316LSS,特别是含Mo钢 (图2d);敏化处理显著降低HNSSs的点蚀抗力,尤其是无Mo钢,但对316LSS的点蚀抗力的影响不明显。敏化HNSSs点蚀的同时也伴随着严重的晶间腐蚀 (图3e和f)。

3.3 电化学测试

极化曲线测量表明,固溶HNSS C冷变形后在3.5%NaCl溶液中均发生钝化,钝化区间电流密度逐渐增大并发生波动,且随冷变形量增大而变得更加

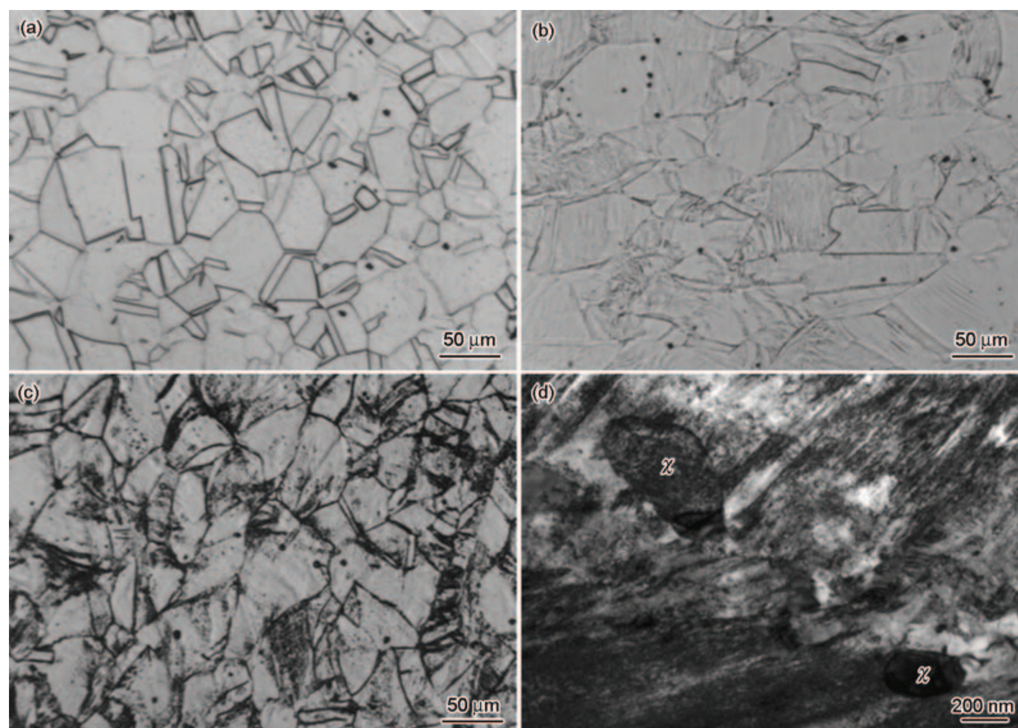


图1 不同处理条件下HNSS C的微观组织

Fig.1 Microstructures of HNSS C treated under different conditions: (a) solution annealing+8% cold work; (b) solution annealing+30% cold work; (c) solution annealing+30% cold work+sensitization; (d) TEM morphology of χ phase under 30% cold work+sensitization

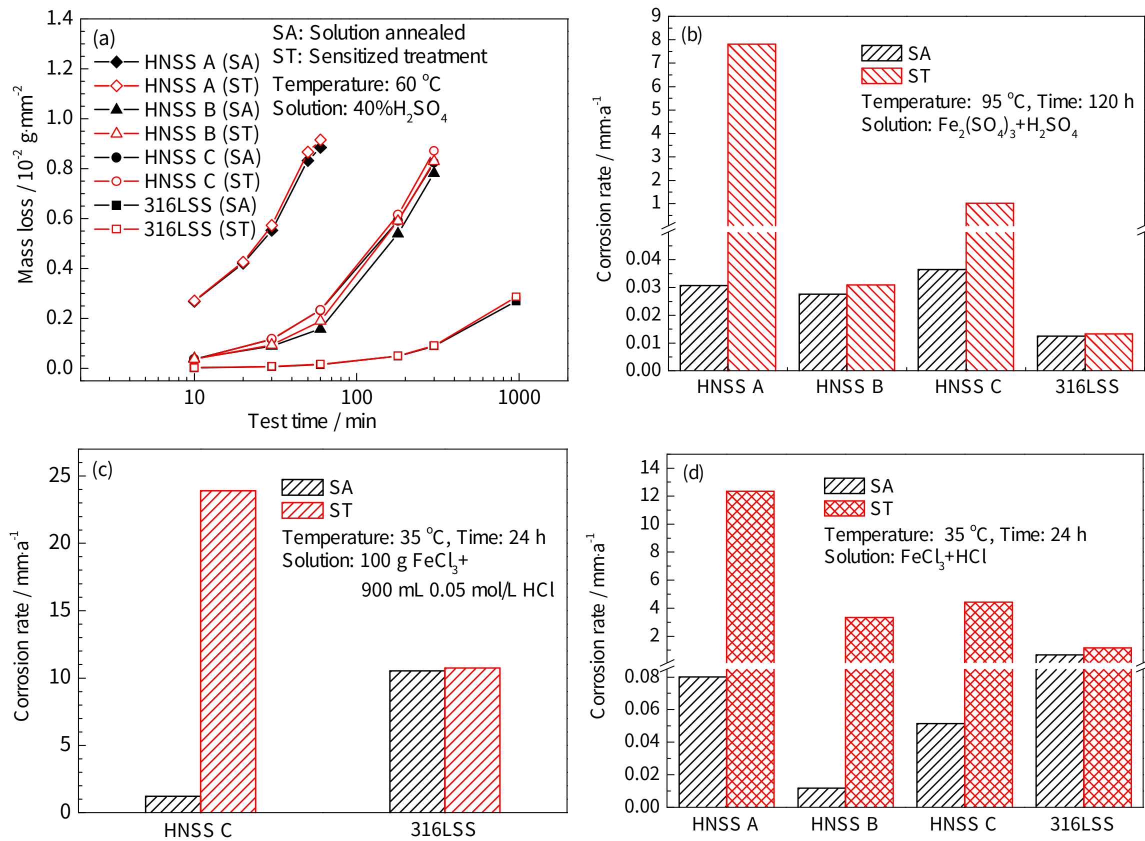


图2 HNSSs的均匀腐蚀失重率，晶间腐蚀速率，缝隙腐蚀速率及点蚀速率

Fig.2 Mass loss rate of uniform corrosion (a), intergranular corrosion rate (b), crevice corrosion rate (c) and pitting corrosion rate (d) of HNSSs

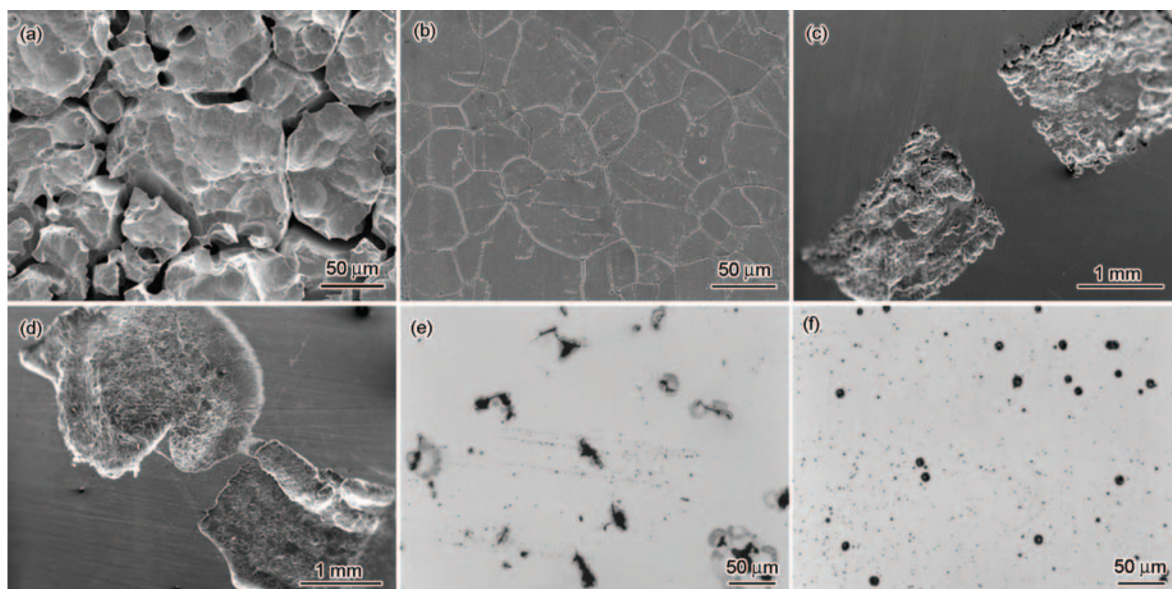


图3 浸泡实验后样品的晶间腐蚀、缝隙腐蚀和点蚀形貌

Fig.3 Intergranular corrosion morphologies of sensitized HNSS C (a) and 316LSS (b), crevice corrosion morphologies of solution-annealed HNSS C (c) and 316LSS (d), pitting corrosion morphologies of sensitized HNSS C (e) and 316LSS (f)

明显 (图4a)。冷变形HNSS C经敏化处理后点蚀电位明显下降，且随冷变形量增加而下降 (图4b)。上述结果表明，HNSS C的点蚀抗力随冷变形量的增大而逐渐变差，敏化处理加剧冷变形HNSS C点蚀抗力的劣化 (图4c)。

钝化电位下的EIS测量发现，冷变形量较小的HNSS C的容抗弧较宽，说明生成的钝化膜较稳定 (图5a)。表2为经EIS的等效电路 (图5b) 拟合后获

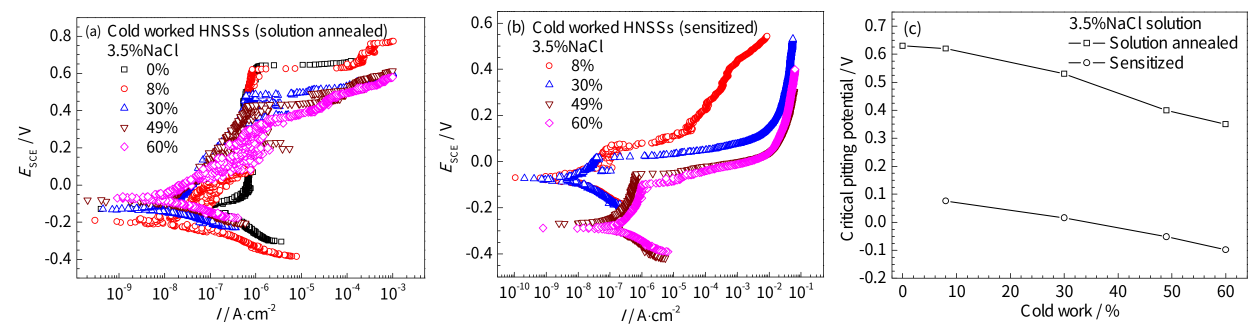


图4 HNSS C试样经固溶+冷变形和冷变形+敏化处理后的极化曲线及临界点蚀电位与冷变形量的关系

Fig.4 Polarization curves of HNSS C after solution-annealing+cold work (a) and cold work+sensitization (b), curves of critical pitting potential *vs* cold deformation (c)

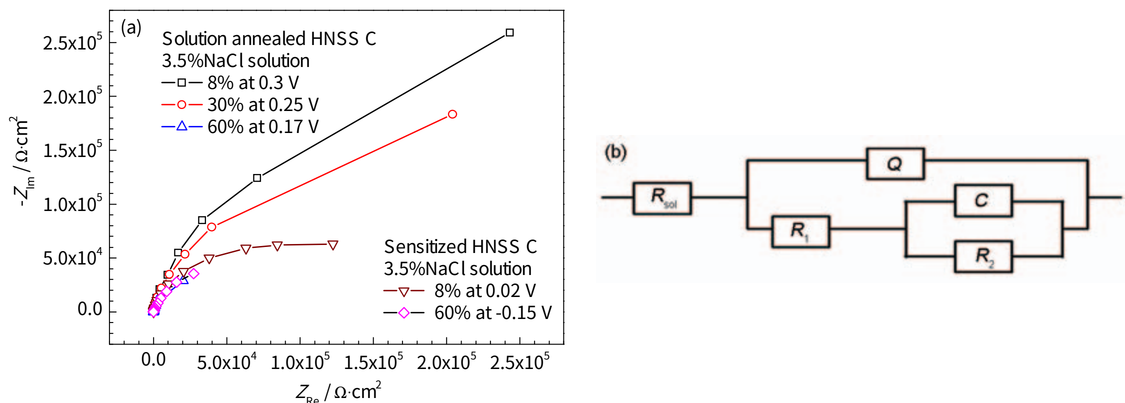


图5 冷变形HNSS C的Nyquist图和拟合等效电路

Fig.5 Nyquist plots (a) and equivalent circuit (b) of cold worked HNSS C

表2 EIS的等效电路拟合参数

Table 2 Equivalent circuit parameters for 8%, 30% and 60% cold deformed HNSS C

Condition	Cold work level	R_{sol} / Ω·cm^2	Q / Ω^{-1}·s^n·cm^{-2}	n	R_1 / Ω·cm^2	C / F·cm^{-2}	R_2 / Ω·cm^2
Solution-annealed, 3.5%NaCl	8%	7.62	1.14×10^{-5}	0.88	3.56	6.53×10^{-6}	6.48×10^{5}
	30%	7.33	1.20×10^{-5}	0.83	4.01	7.79×10^{-6}	2.53×10^{5}
	60%	6.92	2.63×10^{-5}	0.92	16.50	3.39×10^{-6}	2.22×10^{5}
Sensitized, 3.5%NaCl	8%	7.57	1.37×10^{-5}	0.76	4.83	8.43×10^{-6}	1.65×10^{5}
	30%	6.17	8.21×10^{-5}	0.85	10.05	1.26×10^{-5}	1.36×10^{5}
	60%	6.26	9.51×10^{-5}	0.78	3.02	1.65×10^{-5}	1.29×10^{5}

得的电化学参数。其中，R_{sol}代表电解液的电阻，R_1为膜中孔的电阻，R_2为钝化膜的电阻，Q为膜的伪电容，C为双电层电容。R_2随冷变形量增加而减小，说明钝化膜保护性下降。阻抗谱参数可以用来估算钝化膜厚度d_{ox}($C_0=\varepsilon_0\varepsilon A/d_{ox}$，其中，$C_0$是电容值，$\varepsilon_0$为真空电容率，$\varepsilon$是介电常数，$A$是有效面积)。$Q$随冷变形量增大而增大，说明$d_{ox}$随冷变形量增加而变薄。进一步用XPS分析了钝化膜成分，检测到Fe，Cr，Mn，Mo的氧化态和金属态，N的信号强度明显。冷变形量较小的HNSS C的钝化膜中含有较多的Mo，O，Mn及较少的Fe和Cr。表3为根据XPS价态分析获得的钝化膜中不同深度处的氧化物组成。可见，冷变形影响钝化膜中的氧化物组成，尤其是钝化膜外层，大冷变形量条件下钝化膜中稳定氧化物较少。敏化处理造成HNSS C表面钝化膜中N，O，Cr和Mo等元素的含量比未敏化时低(图6)，富Cr和Mn的氧化物减少(表3)。

图7为HNSS C在3.5%NaCl溶液中的循环极化曲线。表现为钝化金属的典型特征。在回扫过程中，电流密度由于再钝化现象的发生而降低，出现了滞回环，表现出点蚀后再钝化的滞后现象。可见，HNSS C的再钝化电位低于相应的钝化电位，说明其再钝化能力较差。冷变形提高了HNSS C在含Cl^-溶液中的再钝化能力。冷变形之前再钝化电位低于

表3 冷变形HNSS C钝化膜中氧化物组成

Table 3 Main oxides in passive films formed on 8% and 60% cold deformed HNSS C

Cold work level	Surface layer (1 nm)	Middle layer (3 nm)	Inner layer (7 nm)
	Cr_2O_3	Cr-O	Cr-O
8% non-sensitized	Fe_3O_4, Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe_3O_4
	Mn_2O_3	MnO	MnO
	Cr-O	Cr-O	Cr-O
60% non-sensitized	Fe_3O_4, Fe(OH)O	Fe_3O_4	Fe_3O_4
	Mn_2O_3	MnO	MnO
	Cr-O	Fe_3O_4	Fe_3O_4
60% sensitized	Fe_3O_4, Fe(OH)O	MnO	
	MnO		

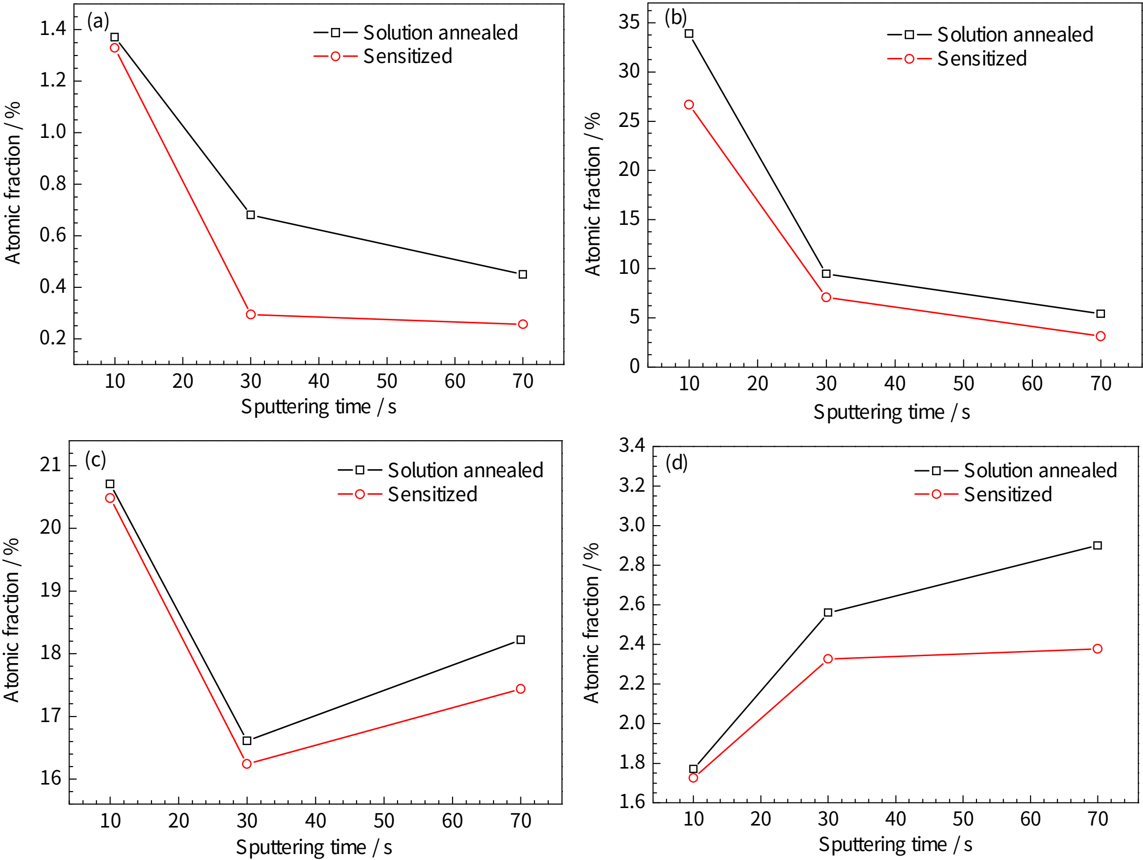


图6 HNSS C样品在3.5%NaCl溶液中形成的钝化膜中N，O，Cr和Mo浓度沿深度的分布

Fig.6 Depth profiles of the concentrations of N (a), O (b), Cr (c) and Mo (d) in the passive film formed in 3.5%NaCl solution

钝化电位，而冷变形之后其再钝化电位高于钝化电位。再钝化电位和点蚀电位之间的电位差减小。敏化处理导致冷变形HNSS C的点蚀抗力 (点蚀电位) 和再钝化性能 (再钝化电位) 都明显下降。

3.4 讨论

实验结果表明，本文研究的HNSSs的均匀腐蚀抗力较差 (图2a)，原因可能与钢中Mn含量较高有关。虽然Mn和N的联合作用能够替代Ni来稳定不锈钢的奥氏体组织，但是由于Mn的化学活性较强，其电负性 (1.51) 低于Ni (1.91) 和Fe (1.83)，吸引电子的能力比Ni和Fe弱。因此腐蚀性溶液中HNSSs中的富锰区或富锰相易失去电子而成为阳极，加速不锈钢的阳极溶解。反映在电位-pH图上，Mn^{2+}稳定存在的pH值和电位范围比Fe^{2+}和Ni^{2+}宽。此外，Mn对提高铁基固溶体的电极电位的作用不大，形成的氧化膜的保护作用也很有限。因此，就耐均匀腐

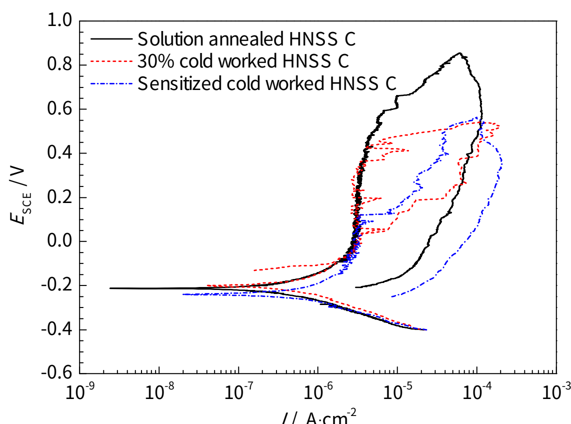


图 7 固溶、冷变形和冷变形+敏化处理的 HNSS C 在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线

Fig.7 Cyclic polarization curves for the solution-annealed, cold worked and cold-worked sensitized HNSS C in 3.5%NaCl solution

蚀性能而言，高 Mn 和 N 联合添加并不能完全替代不锈钢中 Ni 的作用。敏化处理后 HNSSs 的晶间腐蚀抗力明显不如 316LSS 的 (图 2b)。原因与敏化 HNSSs 中析出的χ相 (图 1d) 有关。χ相的析出导致晶界区域耐蚀元素如 Cr 和 Mo 贫化，耐蚀性下降。另外也可能与 HNSSs 中较高的 Mn 含量有关。晶界区域 Cr 和 Mo 等的贫化使该区域 Mn 的相对含量增加，导致晶界区域易成为电化学腐蚀过程中的阳极，加上 Cr 和 Mo 等的贫化使晶界区域的腐蚀产物膜保护性差，因此敏化 HNSSs 显示出较差的晶间腐蚀抗力。另外，HNSSs 中的 C 含量 (0.04%) 比 316LSS 中的 (0.02%) 高，可能促进其晶界耐蚀元素如 Cr 的贫化 (尽管未检测到 Cr 的碳化物析出)，潜在地增加了 HNSSs 对敏化处理的敏感性。此外，不含 Mo 的 HNSS A 敏化后晶间腐蚀最严重 (图 2b)，这与其较高的 C 含量和 Mn 含量有关：较高的 C 含量促进 Cr 在晶界的贫化，加上较高的 Mn 含量，导致晶界区域难以形成稳定的保护性钝化膜，成为电化学腐蚀过程中的阳极，促进了晶间腐蚀。相信类似的效应也会影响 HNSSs 的缝隙腐蚀和点蚀抗力 (图 2c 和 d)，腐蚀形貌的观察也证明了这一点 (图 3)。固溶 HNSSs 在含 Cl^- 溶液中的缝隙腐蚀和点蚀抗力优于 316LSS，特别是含 Mo 钢，应当归因于 HNSSs 中 N，Mo 和 Cr 对生成稳定的保护性钝化膜的联合贡献[13-16]。

显微组织分析表明，冷变形在 HNSSs 中引入了大量缺陷 (图 1)。高密度位错、变形孪晶以及其他缺陷可能导致钝化膜性质发生变化。缺陷会产生严重晶格畸变，基体自由能升高和原子间结合力减弱，可能直接导致大变形基体上生成的钝化膜的稳定性和保护性变差[17]。XPS 分析表明 (表 3)，大冷变形量条件下试样表面的钝化膜中含有较少的稳定氧化物如 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3，显然会造成大冷变形试样的钝化膜电阻更低，抗蚀性更差，这与电化学阻抗测量结果一致 (图 5 和表 2)。此外，冷变形引入的高密度缺陷区也是高应力区和可能的点蚀形核位置。尽管提高缺陷密度，表面扩散速率也有所提高，有助于形成稳定钝化膜和提高耐蚀性，但相信冷变形导致的负面影响在此起主导作用。因此，随冷变形量的增加，固溶 HNSSs 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀抗力下降 (图 4)。循环极化测量结果表明，尽管冷变形对 HNSSs 的点蚀抗力有负面影响，但对其再钝化性能的提高却非常明显 (图 7)。冷变形在 HNSSs 基体中引入高密度缺陷，使钝化膜中的缺陷增加。钝化膜中缺陷较多的区域很可能是钝化膜失效、点蚀发生的优先位置，但同时由于基体的缺陷多，可以提供较多的运输通道，使得钝性金属原子向钝化膜中传输的速度加快，从而能改善 HNSSs 在回扫过程中钝化膜的修复能力。

敏化处理导致 HNSSs 中析出χ相 (图 1d)，钢基体和钝化膜中抗蚀性元素如 Cr 和 Mo 的减少，直接影响敏化处理后 HNSSs 的抗蚀性。XPS 分析表明，相同冷变形量条件下，与固溶态相比，敏化试样表面的钝化膜中含有更少的富 Cr 和 Mn 的氧化物 (表 3)，且耐蚀元素 Mo，Cr 和 N 的含量也下降 (图 6)，显然这是导致敏化 HNSSs 耐蚀性下降的主要原因之一。冷变形引入大量的缺陷，促进敏化处理过程中χ相的析出，从而导致大冷变形试样敏化后耐蚀性下降得更为显著 (图 4 和表 2)。循环极化测量结果表明，敏化后 HNSS C 的点蚀电位和再钝化电位明显下降 (图 7)。目前，关于钝化膜击穿失效的机理主要有渗透机理、钝化膜破裂机理和吸附-减薄机理。其中 Hoar 提出的吸附-减薄机理是最广泛接受的理论[18]：即在钝化膜-溶液界面形成含 Cl^- 的络合物，会导致钝化层局部变薄。如果 Cl^- 接近尚未钝化的 Fe 电极，钝化膜将在局部提高分解速度，立即释放出 Fe^{3+}，由于钝化膜的局部吸附，将导致钝化膜变薄，最终彻底破裂而形成点蚀坑。根据吸附-减薄机理，钝化膜中抗蚀性元素含量的降低导致可能发生局部溶解的区域增多，尤其是在晶界、变形带处形成的钝化膜，抗蚀性下降得更为明显。一旦点蚀发生，基体就会以较快的速度溶解，耐蚀性元素的缺乏使其难以在蚀坑处形成稳定具有保护性的腐蚀产物膜而发生再钝化。

4 结论

(1) 固溶 HNSSs 的均匀和晶间腐蚀抗力明显不

如316LSS，敏化处理不影响钢的均匀腐蚀抗力，但导致晶间腐蚀抗力急剧弱化，特别是无Mo钢；固溶HNSSs的缝隙腐蚀和点蚀抗力优于316LSS，尤其是含Mo钢；敏化处理降低钢的缝隙腐蚀和点蚀抗力。HNSSs较差的均匀和晶间腐蚀抗力与其高Mn含量促进阳极溶解有关。

(2) 随冷变形量的增加，固溶HNSSs在3.5%NaCl溶液中的点蚀抗力下降。大冷变形条件下HNSSs钝化膜中生成的稳定氧化物较少，与冷变形引入的高密度缺陷有关。

(3) 敏化处理造成HNSSs中析出χ相，导致钢基体和随后钝化膜中耐蚀元素贫化，使敏化HNSSs在3.5%NaCl溶液中的耐蚀性下降，且随冷变形量的增大更为明显。

(4) 冷变形提高HNSSs的再钝化性能，而敏化处理显著降低其再钝化性能。

参考文献

[1] Uggowitzer P J, Magdowski R, Speidel M O. Nickel free high nitrogen austenitic steels [J]. ISIJ Int., 1996, 36(7): 901

[2] Speidel M O, Speidel H J. Nitrogen containing austenitic stainless steels [A]. Proceedings of International Conference on High Nitrogen Steels 2006 [C]. Jiuzhaigou: 2006

[3] Menzel J, Kirschner W, Stein G. High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications [J]. ISIJ Int., 1996, 36(7): 893

[4] Flis J. Corrosion and passivation of plasma nitrided stainless steels [J]. Surf. Eng., 2010, 26: 103

[5] Flis F, Zakroczymski T. Corrosion and passivation of iron and its nitrided layer in borate buffer [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 1810

[6] Baba H, Kodama T, Katada Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels [J]. Corros. Sci., 2002, 44(10): 2393

[7] Fu Y, Wu X Q, Han E-H, et al. Effects of nitrogen on the passivation of high nitrogen stainless steels in acidic chloride solutions [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 4005

[8] Baba H, Katada Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel [J]. Corros. Sci., 2006, 48(9): 2510

[9] Wu X Q, Xu S, Huang J B, et al. Uniform and intergranular corrosion behavior of nickel free and manganese alloyed high nitrogen stainless steels [J]. Mater. Corros., 2008, 59(8): 676

[10] Brigham R J, Tozer E W. Localized corrosion-resistance of Mn-substituted austenitic stainless steels effect of molybdenum and chromium [J]. Corrosion, 1976, 32(7): 274

[11] Lim Y S, Kim J S, Ahn S J, et al. The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels [J]. Corros. Sci., 2001, 43(1): 53

[12] Tzaneva B R, Fachikov L B, Raicheff R G. Pitting corrosion of Cr-Mn-N steel in sulphuric acid media [J] J. Appl. Electrochem., 2006, 36(3): 347

[13] Lu Y C, Bandy R, Clayton C R, et al. Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistant stainless steel [J]. J. Electrochem. Soc., 1983, 130(8): 1774

[14] Clayton C R, Halada G P, Kearns J R. Passivity of high-nitrogen stainless alloys: the role of metal oxyanions and salt films [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, A198(1/2): 135

[15] Ha H Y, Lee T H, Oh C S, et al. Effects of combined addition of carbon and nitrogen on pitting corrosion behavior of Fe-18Cr-10Mn alloys [J]. Scripta Mater., 2009, 61: 121

[16] Olefjord I, Clayton C R. Surface-composition of stainless-steel during active dissolution and passivation [J]. ISIJ Int., 1991, 31 (2): 134

[17] Barbucci A, Cerisola G, Cabot P L. Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149: 534

[18] Hoar T P, Jacobs W R. Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions [J]. Nature, 1967, 216: 1299